Ueber die Einwirkung

von

Phenyl- und o-Tolylhydrazin

auf

Di- und Trinitrirte Clor- und Brombenzole.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

einer hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Alfred Menge

aus Borsigwerk O./Schl.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1891.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

Zu den interessantesten der in neuerer Zeit dargestellten stickstoffhaltigen chemischen Verbindungen gehören die von Emil Fischer um das Jahr 1875 durch Reduction von Diazokörpern entdeckten Hydrazinbasen, welche mit grosser Reactionsfähigkeit begabt sind und sich durch Beständigkeit auszeichnen.

Von diesen Basen verhält sich das Phenylhydrazin nach Fischer zu dem Hydrazin $H_2N.NH_2$ oder Diamid, wie das Anilin zum Ammoniak. Das Hydrazin oder Diamid, welches in seiner Zusammensetzung dem Typus des flüssigen Phosphorwasserstoffs entspricht, ist vor kurzem von Th. Curtius[1] gelegentlich seiner Untersuchungen über die Diazoverbindungen der Fettreihe entdeckt worden.

Seitdem das Phenylhydrazin bekannt wurde, hat man zahlreiche und interessante Derivate aus diesem reactionsfähigen Körper dargestellt. Dieselben beschränkten sich bis vor kurzem, abgesehen von den bei der Einwirkung von Bromäthyl und von salpetriger Säure auf Phenylhydrazin durch E. Fischer erhaltenen Producten, auf symmetrische Derivate, d. h. Substitutionen in der Amidogruppe des Phenylhydrazins, bis A. Michaelis[2]

---

[1] Ber. d. D. Ch. G. XX. 1632.

[2] „ „ „ „ „ XIX. 2448.

die Beobachtung machte, dass beim Erwärmen des Phenylhydrazins die Imidogruppe desselben, unter Austritt des Wasserstoffs, für metallisches Natrium zugänglich wird, gemäss der Gleichung:

$$2\ C_6H_5NH.NH_2 + Na_2 = 2\ C_6H_5N_2NaH_2 + H_2$$

und indem der verdrängte Wasserstoff in statu nascendi 1 Mol. Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reducirt:

$$C_6H_5NH.NH_2 + H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

Da dies der Fall ist, so müsste man bei ber Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin das unsymmetrische Pikrylphenylhydrazin erhalten können.

Zur Feststellung der Constitution der Verbindung hatte ich es im Verlauf der weiteren Arbeit unternommen, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Willgerodt die unsymmetrische Verbindung, vom Pikrylchlorid ausgehend, aufzubauen, um einen directen Beweis für die Constitution geben zu können.

Leider haben diese Versuche, wie aus dem Nachstehenden zu ersehen ist, bei mir zu keinem Resultat geführt, da das durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin erhaltene Reactionsproduct derart gefährlich auf meine Körperconstitution einwirkte, dass ich ärztlicherseits gezwungen wurde, die Arbeiten mit diesem interessanten Körper aufzugeben.

Statt dessen übertrug mir Herr Professor Dr. Willgerodt, das Verhalten der Hydrazine (Phenylhydrazin und ortho-Tolylhydrazin) auf Nitrohalogenverbindungen näher zu studiren, um:

1. neue Nitrohydrazine, resp. Nitrohalogenhydrazine darzustellen, und

2. diese zu verarbeiten, d. h. dieselben in Nitroazo- und Nitrosoazoverbindungen überzuführen.

Von Nitrohalogenverbindungen habe ich angewandt:

1. Orthodinitrobrombenzol.

2. Pikrylchlorid.

Das Nähere wird aus dem Folgenden klar werden.

Darstellung und Bearbeitung des o-Nitrobromhydrazobenzols.

Die Resultate, welche Willgerodt und Ferko[1] bei den Untersuchungen über Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin erhielten, wurden Veranlassung, gleichartige Versuche über die Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Phenylhydrazin vorzunehmen.

Ich liess m-p-Dinitrobrombenzol auf Phenylhydrazin unter verschiedenen Umständen auf einander einwirken und bekam dementsprechend auch verschiedene Producte.

Versuche, die in der Wärme angestellt wurden, lieferten den gesuchten Körper nicht, dieselben wurden daher in der Kälte wiederholt, wobei denn auch der erwünschte Erfolg zu verzeichnen war.

Die Darstellung von Dinitrobrombenzol führte ich nach der von Willgerodt angegebenen Methode aus, indem ich durch Bromiren von Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisen als Halogenüberträger erst m-Nitrobrombenzol erzeugte.

Darstellung:

250 g Nitrobenzol wurden mit 30 g Eisen in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler im Oelbade auf 40° C. erwärmt und langsam unter fortwährendem Schütteln 325 g Brom zugegeben. Anfangs trat lebhafte Reaction ein, der Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen folgte. Nachdem dieselbe nachgelassen und vorsichtig unter Schütteln alles Brom zugefügt worden, erhöhte ich die Temperatur auf 120—130° C. Nach 4—5 tägigem Erhitzen entwickelten sich keine Bromwasserstoffdämpfe mehr, so dass die Reaction als beendet angesehen werden konnte. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nun der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, die das Nitrobrombenzol als gelbe krystallinische Masse mit übernahmen und auf den Boden des Gefässes absetzten. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das

[1] Journ. f. prakt. Ch. n. Folge, Bd. 37, 345.

m-Nitrobrombenzol weisse, rhombische Blättchen, die bei 56° C. schmelzen. Bemerkt sei noch, dass die Temperatur des Oelbades nicht über 140° C. steigen darf, da sonst die Ausbeute sehr geschmälert wird. Die Ausbeute betrug der theoretischen gegenüber ungefähr 61 %.

Das auf diese Weise erhaltene Nitrobrombenzol versetzte ich mit 5 Theilen concentrirter englischer Schwefelsäure und 5 Theilen rauchender Salpetersäure (vom sp. G. 1,52), indem ich das Gemisch 8—10 Stunden am Rückflusskühler über einem Asbestteller stark kochen liess. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit in einem dünnen Strahle in möglichst viel Wasser gegossen, worauf die anfangs ölige Masse nach einiger Zeit fest wurde. Die feste Substanz wurde auf's Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis keine saure Reaction mehr zu erkennen war. Das so erhaltene Product in heissem Alkohol gelöst, ergab beim Erkalten schwach grünlich gelb gefärbte Krystalle vom Sm. 59° C.

Körner (Jahresberichte 1875, 332,) giebt an, dass beim Erkalten der alkoholischen Lösung noch ein anderes Dinitrobrombenzol in kleinen Blättchen auskrystallisirt. Ich habe dagegen nie diese Blättchen erhalten, sondern nur kurze Nadeln vom Sm. 59°.

Einwirkung von o-Dinitrobrombenzol auf Phenylhydrazin in der Kälte.

5 g fein pulverisirtes Orthodinitrobrombenzol (1 Mol.) wurden nebst 5 g Phenylhydrazin (etwas mehr als 2 Mol.) und Alkohol in ein Kölbchen gethan, fest verkorkt und unter öfterem Umschütteln 8 Tage lang in einem Gefäss mit kaltem Wasser gekühlt. Sofort nach dem Zufügen des Phenylhydrazins zu dem theilweise noch in fester Form vorhandenen o-Dinitrobrombenzol trat eine kirschrothe Färbung der Flüssigkeit ein, der bald eine Entwickelung kleiner Gasbläschen folgte.

Um das sich entwickelnde Gas kennen zu lernen, wurde der eben beschriebene Versuch genau in derselben Weise wiederholt, darauf das kleine Kölbchen bis oben mit Alkohol gefüllt und endlich mit einem gut schliessenden, durchbohrten, mit einem Gasleitungsrohr versehenen Kork geschlossen. Das Gasrohr wurde ebenfalls mit Alkohol gefüllt und die emporsteigenden Gasbläschen über Alkohol in kleinen Präparatengläschen aufgefangen. Da das Gas nicht brennt, keine Verbrennung unterhalten kann, sich an der Luft nicht rothbraun färbt und mit Barytwasser keine Trübung ergiebt, so darf es wohl als Stickstoff angesprochen werden.

Nach dreitägigem Stehen schied sich ein ziegelrother Körper ab, der nach 8 Tagen die ganze Flüssigkeit durchsetzt hatte. Es wurde nun verdünnte Salzsäure zu dem Kolbeninhalt gethan und tüchtig durchgeschüttelt. Das überschüssige Phenylhydrazin ging hierbei in Lösung, hingegen fiel, besonders auf Zusatz von Wasser, noch ein grösserer Theil des ziegelrothen Körpers aus. Das Ausgefallene wurde durch Filtration von der salzsauren Phenylhydrazinlösung getrennt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagirte. Nun wurde das Product in heissem Alkohol gelöst und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne rothe Nadeln gewonnen, die einen Sm. von 165° besassen.

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess nach dem Eingen eine verschmierte, kirschrothe Masse, welche nach dem vollständigen Abdunsten des Alkohols pechartig erstarrte.

Von den rothen Nädelchen vom Sm. 165° wurde eine Verbrennung, eine Stickstoffbestimmung und eine Brombestimmung ausgeführt.

I. Verbrennung.

0,0840 g Substanz gaben: 0,1446 g CO_2 und 0,0250 g H_2O entsprechend 46,90 % C. und 3,39 % H.

II. Stickstoffbestimmung.

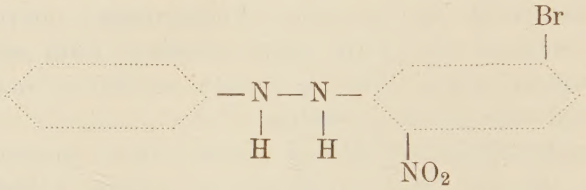
0,0452 g Substanz ergaben bei 749,5 ° C. Barometerstand und 18,5 ° C. Temperatur:

5,41 cc Vol. N. entsprechend 13,60 % N.

III. Brombestimmung.

0,1154 g Substanz gaben: 0,0699 g Ag Br. entsprechend 25,77 % Br.

Auf die Formel:



berechnet:	gefunden:
C = 46,75 %	46,90 %
H = 3,24 %	3,39 %
N = 13,63 %	13,58 %
Br = 25,97 %	25,77 %

In Folge dieser Analysen hat man also die Berechtigung, den vorliegenden Körper

Nitrobromhydrazobenzol

$C_6 H_5 NH — NH C_6 H_3 Br NO_2$

zu nennen.

Die Löslichkeitsverhältnisse von Nitrobromhydrazobenzol sind folgende:

In kaltem und heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol theilweise, in heissem ganz löslich. Ebenso verhalten sich Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig.

Oxydation des Nitrobromhydrazobenzols zu Nitrobromazobenzol mittelst Quecksilberoxyd: Darstellung des o-Nitro-m-bromazobenzols.

In eine concentrirte heisse alkoholische Lösung des Nitrobromhydrazobenzols wurde in kleinen Portionen und

unter öfterem Umschütteln so lange gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis sich dasselbe nicht mehr zu Quecksilber reducirte. Darauf wurde die noch heisse Lösung vom Quecksilber rasch durch ein geheiztes Filter in eine Krystallisationsschale abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach wenigen Minuten feine rothe Nädelchen aus, die sich zu Büscheln concentrirten und schliesslich die gesammte Lösung durchsetzten. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle wurde nach dem Trocknen derselben bei 103° gefunden.

Eine Analyse von diesen Krystallen ergab:

I. Verbrennung.

0,1938 g Substanz gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0536 g H_2O entsprechend 47,62 % CO_2 und 3,02 % H_2O.

II. Stickstoffbestimmung.

1,4320 g Substanz ergaben bei 747,5° C. Barometerstand und 19° C. Temperatur 17,65 cc Vol. N entsprechend 13,88 % N.

III. Brombestimmung.

0,1936 g Substanz gaben 0,0852 g Ag Br entsprechend 25,96 % Br.

Die Resultate der Analysen lieferten den Beweis für die Richtigkeit der Formel:

$$C_6 H_5 - N = N - C_6 H_3 Br NO_2$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,32 %	47,72 %
H = 2,61 %	3,06 %
N = 13,72 %	13,88 %
Br = 26,14 %	25,96 %

Die Löslichkeitsverhältnisse des neuen Körpers sind folgende: In kaltem und heissem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in Aether kalt ziemlich, in Chloroform und Eisessig heiss leicht und in Benzol schwer löslich.

Ueberführung des Nitrobromhydrazobenzols in o-Nitroso-m-bromazobenzol durch Kochen mit Eisessig.

Ein Theil des Nitrobromhydrazobenzols wurde in heissem Eisessig gelöst und am Rückflusskühler stark gekocht. Die ursprünglich rothbraune Farbe der Flüssigkeit wurde allmälig heller und nahm nach zweistündigem Kochen eine hellgelbe Färbung an. Nach Verlauf dieser Zeit wurde mit dem Erhitzen aufgehört und als sich das Gefäss genügend abgekühlt hatte, die wässerige schwach gelblich gefärbte Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es bildete sich augenblicklich ein weisser, flockiger Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltrirt und ausgewaschen wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagirte. Darauf wurde dieser Niederschlag in heissem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung weisse, feine büschelförmige Nädelchen gefunden. Der Schmelzpunkt dieses neuen Körpers lag bei 124°.

Eine zur Identitätsfeststellung dieses neuen Körpers erfolgte Verbrennung, Stickstoff- und Brombestimmung ergab folgende Resultate:

I. Verbrennung.

0,1868 g Substanz gaben 0,0922 g CO_2 und 0,0522 g H_2O entsprechend 49,35 % C und 3,10 % H.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1260 g Substanz ergaben bei 749,5° C. Barometerstand und 19,5° C. Temperatur 16,8 cc Vol. N ensprechend 15,06 % N.

III. Brombestimmung.

0,1432 g Substanz gaben 0,0921 g Ag Br entsprechend 27,36 % Br.

Auf die angenommene Formel:

$$C_6 H_5 — N = N — C_6 H_3 Br NO$$

berechnet:	gefunden:
C = 49,65 %	49,35 %
H = 2,75 %	3,10 %
N = 14,48 %	15,06 %
Br = 27,58 %	27,36 %

Da die Analysen auf die Formel stimmen, so gebührt dem neuen Körper die Bezeichnung: Nitrosobromazobenzol.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des Nitrosobromazobenzols anbelangt, so kann man davon dasselbe sagen, wie beim vorher beschriebenen Körper, dem Nitrobromazobenzol. Das Nitrosobromazobenzol ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether kalt ziemlich, in Chloroform und Eisessig heiss leicht und in Benzol schwieriger löslich.

Ueberführung des o-Nitro-m-bromhydrazobenzols in Nitrosobromazobenzol durch Kochen mit Alkohol.

Lässt man Nitrobromhydrazobenzol in alkoholischer Lösung eine Zeit lang stark am Rückflusskühler kochen, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit verschwindet, so hat man das Hydrazin in die Azoverbindung übergeführt. Zum Zweck der Reinigung giesse man das Gemisch in eine Krystallisirschale und lasse es abdunsten, es scheidet sich allmälig ein in weissen Nädelchen krystallisirender Körper aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und der Schmelzpunkt genommen; er lag bei 124° C. und stimmte also mit dem aus Nitrobromhydrazobenzol durch Kochen mit Eisessig erhaltenen Product überein.

Eine Verbrennung dieser Krystalle ergab bei Anwendung von:

0,1423 g Substanz 0,2603 g CO_2 und 0,0385 g H_2O entsprechend 49,88 % C und 3,02 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,65 %	49,88 %
H = 2,75 %	3,02 %

Einwirkung alkoholischer Lösungen von Dinitrobrombenzol und Phenylhydrazin in der Wärme.

Zu 5 g Dinitrobrombenzol wurde wenig Alkohol und 5 g Phenylhydrazin (etwas mehr als die berechnete Menge) zugegeben und am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat sofort nach dem Zufügen des Phenylhydrazins intensive Rothfärbung ein, der bald eine lebhafte Gasentwickelung folgte. Das Erwärmen wurde circa eine Viertelstunde lang fortgesetzt, so dass der ganze Versuch eine Stunde Zeit in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten wurde verdünnte Salzsäure dem Kolbeninhalt zugefügt, um das im Ueberschuss angewandte Phenylhydrazin in salzsaures Salz überzuführen. Dabei wurde die Mischung längere Zeit durchgeschüttelt, wobei sich die durch die Salzsäure ausgefällte schmierige Masse zu Klumpen zusammenballte, die nach dem Abgiessen der wässerigen Salzsäure in Aether gelöst wurden. Das dunkelroth gefärbte ätherische Filtrat wurde so lange mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, bis das abfliessende Wasser keine saure Reaction mehr zeigte. Als dieser Fall eingetreten war, wurde die ätherische Lösung von der darunter befindlichen wässerigen Schicht mittelst des Scheidetrichters getrennt und etwas eingedunstet. Es erfolgte indessen kein Ausfall eines festen Körpers, sondern nur ein dunkelrother Syrup hinterblieb, welcher, nachdem der Aether vollständig abgedunstet war, zu einem undurchsichtigen Pech erstarrte.

Ein Theil dieser pechartigen Masse wurde in Alkohol gelöst, indessen gelang es mir nicht, aus der alkoholischen Lösung Krystalle zu erhalten, sondern nach dem theilweisen Abdunsten auf dem Wasserbade, sowie auch bei längerem Stehen in der Kälte setzte sich wieder die vorhin bezeichnete dunkelrothe Schmiere zu Boden, die nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade wieder vollständig erstarrte. Bemerken muss ich noch, dass be-

vor ich noch die pechartige Masse in Alkohol löste, dieselbe tagelang auf einem porösen Thonteller trocknete.

Trotzdem ich zwei Verbrennungen von der dunkelrothen Schmiere ausführte, konnte ich doch durch dieselben auf keinen bestimmten Körper schliessen.

Ich versuchte auch, die Schmiere mit Quecksilber zu oxydiren und mit Eisessig zu kochen, um eine Umwandlung des dunkelrothen Pechs zu bewirken und zwar in ganz derselben Weise, wie ich dies mit dem Nitrobromhydrazobenzol ausgeführt hatte, gelangte aber auch zu keinem Resultate und erhielt als Endproduct immer nur wieder Schmiere.

Darstellung und Bearbeitung des Pikryl-o-tolylhydrazins.

Analog den Versuchen, welche Willgerodt-Ferko[1] mit Pikrylchlorid und Phenylhydrazin ausführten, stellte ich solche mit Pikrylchlorid und o-Tolylhydrazin an, um die Einwirkung dieser Base auf das Chlorid näher zu studiren. Da bis jetzt nur das salzsaure Salz im Handel bekannt ist, so war mein eifrigstes Bestreben darauf gerichtet, aus dem letzteren die Base auszufällen.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es mir indessen nicht, die gewünschte Base aus dem Salz zu isoliren, wenngleich sich dieselbe bei dem m- und p-Salz ohne alle Schwierigkeiten gewinnen lässt.

Ich musste mich also darauf beschränken, meine Untersuchungen mit dem salzsauren Salz auszuführen. Wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, gelangte ich aber auch mit diesem zu dem gewünschten Resultate.

Einwirkung von salzsaurem o-Tolylhydrazin auf Pikrylchlorid in kalter alkoholischer Lösung.

2 g Pikrylchlorid und 4 g salzsaures o-Tolylhydrazin in Alkohol gelöst, wurden in einem Kolben mit einander

[1] Freiburger Dissert. 1888.

vereinigt und in der Kälte 24 Stunden stehen gelassen. Sofort nach dem Zusammengiessen beider alkoholischer Lösungen trat die Reaction ein. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelroth und schied, nach 24 Stunden in eine Krystallisirschale gegossen, hellgelbe Nädelchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und der Schmelzpunkt genommen; er lag bei 154° C.

Die Analyse der auf diese Weise erhaltenen Krystalle über Schwefelsäure getrocknet, ergab:

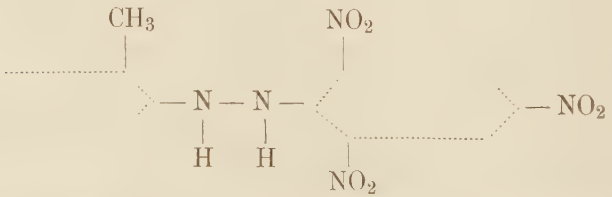
0,1135 g Substanz lieferten 0,1948 g CO_2 entsprechend 46,80 % C und 0,0352 g H_2O entsprechend 3,45 % H.

Auf die Formel:

$$C_6H_4CH_3 - \underset{H}{N} - \underset{H}{N} - C_6H_2(NO_2)_3$$

berechnet:	gefunden:
C = 46,84 %	46,80 %
H = 3,30 %	3,45 %

Da die Analyse auf die Formel:



stimmt, so darf der neu erhaltene Körper die Bezeichnung

Pikryltolylhydrazin

beanspruchen.

Bezüglich der Löslichkeit des Pikryltolylhydrazins wurden folgende Beobachtungen gemacht. Die Lösungsmittel wurden in der Siedehitze angewendet.

In Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich.

Aus Benzol krystallisirt es in schönen dunkelrothen, dicken, tafelförmigen Krystallen, die, wenn einige Zeit der

Luft ausgesetzt, durch Verdunsten des Benzols die ursprünglich gelbe Farbe des Körpers wieder annehmen.

Von diesen Krystallen wurden mehrere Benzolbestimmungen ausgeführt, die aber leider nicht ganz die gewünschten Procentzahlen lieferten. Trocknete ich die Substanz bei 100° C., so erhielt ich durchschnittlich 1 % zu viel, und ging ich nur 10° höher mit der Temperatur, immer $^3/_4$ % zu wenig Procentzahlen.

Substanz angewandt 0,6831 g.

Uhrglas + Subst. = 34,1994
Uhrglas + Subst. bei 110° = 34,0755
Gewichtsverlust = 0,1239 g.

Für die Formel:

$$C_6H_4CH_3N(H)-N(H)-C_6H_2(NO_2)_3C_6H_6$$

berechnet:	gefunden:
$C_6H_6 = 18{,}97$ %	18,20 %

Bemerken will ich noch, dass man das Pikryltolylhydrazin in benzolischer Lösung in der Kälte auskrystallisiren lassen muss.

Oxydation des Pikryltolylhydrazins zu Trinitroorthotolylazobenzol mittelst Quecksilberoxyd.

In eine heisse alkoholische Lösung des Pikryltolylhydrazins wurde so lange gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wurde, und sodann die Lösung vom Quecksilber durch Filtriren getrennt. Aus dem alkoholischen Filtrat schieden sich alsbald Nädelchen von hellrother Farbe aus, die getrocknet den Schmelzpunkt 175° besitzen.

Eine Analyse derselben lieferte für Trinitroorthotolylazobenzol

$$C_6H_4CH_3-N=N-C_6H_2(NO_2)_3$$

passende Werthe.

0,1586 g Substanz lieferten 0,2738 g CO_2 entsprechend 47,07 % C und 0,0396 g H_2O entsprechend 2,87 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,12 %	C = 47,07 %
H = 2,71 %	H = 2,87 %

Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende:

In kaltem und heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol theilweise, in heissem ganz, in kaltem Aether leicht und in Chloroform und Eisessig heiss ebenfalls leicht löslich. Als Krystallform zeigen sich unter dem Mikroskop nadelförmige Säulen.

Behandlung des Pikryltolylhydrazins mit Eisessig in der Wärme und Ueberführung desselben in Dinitronitrosophenyl-azotoluol.

Durch sechsstündiges Erhitzen des Pikryltolylhydrazins mit Eisessig verlor sich die gelbe Farbe der Lösung, die dieser Körper veranlasste, und ging in eine hellbraune über.

Aus der Eisessiglösung wurde mit Wasser ein Körper ausgefällt, der aus Alkohol und Aether in braunen Blättchen krystallisirt und den Schmelzpunkt 194° zeigt.

Zwei Verbrennungen, die ausgeführt wurden, lieferten folgende Resultate:

1. 0,1614 g Substanz ergaben 0,2898 g CO_2 entsprechend 48,96 % C und 0,0534 g H_2O entsprechend 3,67 % H.

2. 0,1200 g Substanz ergaben 0,2156 g CO_2 entsprechend 49,00 % C und 0,0398 g H_2O entsprechend 3,68 % H.

Für die Formel:

$$C_6 H_4 CH_3 N = N C_6 H_2 (NO_2)_2 NO$$

berechnet:	gefunden:
C = 49,52 %	1. C = 48,96 %
H = 2,86 %	H = 3,67 %
	2. C = 49,00 %
	H = 3,68 %

Die braunen Blättchen lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform in der Siedehitze und sind unlöslich in kaltem und heissem Wasser.

Behandlung des o-Mononitrobrombenzols, des m- und p-Mononitrochlorbenzols mit o-Tolylhydrazin.

Die Versuche, welche ich anstellte, um o-, m- und p-Mononitrohalogenbenzol mit o-Tolylhydrazin zur Umsetzung zu bringen, ergaben sämmtlich negative Resultate.

Da es mir nicht gelingen wollte, aus dem salzsauren Salz, welches im Handel vorkommt, die freie Base zu isoliren, indem dieselbe bei allen meinen Versuchen stets als ein schwarzes Pech ausfiel, das zu weiteren Untersuchungen nicht mehr tauglich war, so musste ich nachstehende Versuche folgendermassen ausführen. Ich löste das salzsaure Salz in Alkohol und gab die berechnete Menge doppeltkohlensaures Natron hinzu, wodurch die Base frei wurde, was durch spätere Untersuchungen nachgewiesen werden wird. Diese Lösung benutzte ich fortan zu meinen Untersuchungen mit Nitro- und Dinitrohalogenbenzolen. Welches Resultat dieselben ergaben, ist aus Folgendem zu ersehen.

Von m-Nitrochlorbenzol war zwar überhaupt kaum zu erwarten, dass es einer Umsetzung mit o-Tolylhydrazin fähig wäre, da es bekanntermassen selbst bei Behandlung mit der viel stärkeren Base Ammoniak keine Reaction giebt.

Obgleich die von Ferko[1] angestellten Versuche schon gezeigt haben, dass durch den Eintritt von nur einer Nitrogruppe in das Monohalogenbenzol das Halogenatom sich dem Phenylhydrazin gegenüber vollständig unbeweglich verhält, auch wenn die Nitrogruppe sich in Ortho- oder Parastellung zum Halogen befindet, so konnte ich mit den Versuchen, die ich mit o-Tolylhydrazin vorgenommen habe,

[1] Freiburger Dissert. 1888.

nur das von Ferko bereits gefundene bestätigen. In Folge der ganz gleichartigen Weise, in welcher ich bei der Untersuchung des Verhaltens der oben erwähnten Nitrohalogenbenzole zu o-Tolylhydrazin verfuhr, möchte ich mich der Kürze halber auf diejenigen Versuche beschränken, die ich mit der Orthoverbindung des Mononitrochlorbenzols und dem o-Tolylhydrazin ausführte.

Versuch 1.

Die berechneten Mengen von o-Nitrochlorbenzol, salzsaurem o-Tolylhydrazin und doppeltkohlensaurem Natron (1 Mol. auf 2 Mol.) wurden in Alkohol gelöst und in einem Kölbchen mit einander vereinigt. Es trat hier bei der Mischung keine Färbung ein, auch dann noch nicht, als der Kolbeninhalt schon ca. einen Monat lang mit einander vereinigt war. Um ganz sicher zu sein, dass keine Zersetzung erfolgt war, liess ich das Gemisch in einer Krystallisirschale verdunsten. Es schieden sich aber nur Krystalle von unverändertem o-Nitrochlorbenzol aus, was durch Schmelzpunktbestimmung erwiesen wurde.

Versuch 2.

Ein zweiter Versuch, den ich bei Anwendung der vorberechneten Mengenverhältnisse ausführte, wobei aber diesmal die Mischung zwei Tage lang am Rückflusskühler auf dem Dampfbade gekocht wurde, verlief genau ebenso.

Versuch 3.

Beim letzten Versuch wurden die berechneten Mengen beider Substanzen mit wenig Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und zuerst fünf Stunden lang auf 120°, sodann ebensolange auf 200° erhitzt, ohne dass indessen eine Umsetzung erfolgte.

Darstellung und Bearbeitung des α-Dinitrophenyl-o-tolylhydrazins.

6 g Dinitrochlorbenzol wurden in heissem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 5 g salzsaures ortho-Tolyl-

hydrazin, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugegeben. Das Gemisch wurde darauf erwärmt und langsam unter öfterem Umschütteln 2 g doppeltkohlensaures Natron, in Wasser gelöst, beigefügt. Die Reaction trat sofort ein, die Flüssigkeit färbte sich dunkelroth und schied, nach kaum zweistündigem Stehen, büschelförmige, hellgelbe Krystalle aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und der Schmelzpunkt genommen, er lag bei 175 °.

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess nach dem Einengen eine verschmierte, kirschrothe Masse, welche nach dem vollständigen Verdunsten des Alkohols pechartig erstarrte.

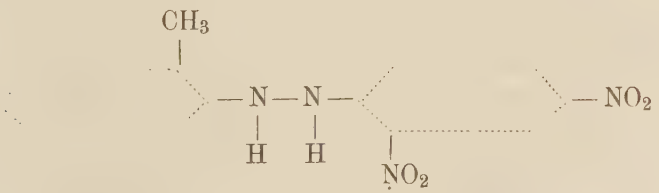
Von den gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 175 ° wurde eine Verbrennung ausgeführt.

Verbrennung.

0,2040 g Substanz gaben 0,4058 g CO_2 entsprechend 54,25 % C.

0,2040 g Substanz gaben 0,0852 g H_2O entsprechend 4,64 % H.

Auf die Formel:



berechnet:	gefunden:
C = 54,16 %	54,24 %
H = 4,16 %	4,64 %

In Folge dieser Analyse hat man also die Berechtigung, den vorliegenden Körper

α-Dinitrophenyl-o-tolylhydrazin

$C_6H_4CH_3NH - NHC_6H_3(NO_2)_2$

zu nennen.

Die Löslichkeitsverhältnisse desselben sind folgende:

In kaltem und heissem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether kalt, in heissem Eisessig leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslich.

Als Krystallform für Dinitrohydrazotolylbenzol zeigen sich unter dem Mikroskop nadelförmige Säulen.

Oxydation des α-Dinitrophenyl-o-tolylhydrazins zu Dinitrophenyl-o-azotoluol mittelst Quecksilberoxyd.

In eine concentrirte heisse alkoholische Lösung von Dinitrotolylhydrazobenzol wurde in kleinen Portionen und unter öfterem Umschütteln so lange gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis dasselbe nicht mehr zu Quecksilber reducirt wurde. Darauf filtrirte ich die noch heisse Lösung rasch durch ein geheiztes Filter in eine Krystallisationsschale. Aus dem Filtrat schieden sich nach wenigen Minuten feine, dunkelrothbraune Nädelchen aus, dieselben wurden abfiltrirt und mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle wurde bei 139° C. liegend gefunden.

Eine Verbrennung ergab:

0,1823 g Substanz gab 0,3660 g CO_2 entsprechend 54,74 % C. 0,1823 g Substanz gab 0,0622 g H_2O entsprechend 3,78 % H.

Die Resultate der Elementaranalyse lieferten den Beweis der Richtigkeit für die Formel:

$$C_6H_4CH_3 - N = N - C_6H_3(NO_2)_2$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,55 %	54,74 %
H = 3,49 %	3,78 %

Die Löslichkeitsverhältnisse von Dinitrophenyl-o-azotoluol sind folgende:

In kaltem und heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol theilweise, in heissem ganz löslich, in kaltem Aether und heissem Eisessig leicht löslich, theilweise löslich in Benzol und fast unlöslich in Petroläther.

Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt Dinitrophenyl-o-azotoluol säulenförmige Nadeln.

Behandlung des Dinitrotolylhydrazobenzols mit Eisessig in der Wärme und Ueberführung desselben in Nitronitrosophenyl-o-azotoluol.

Ein kleiner Theil des Dinitrotolylhydrazobenzols wurde in einem Kölbchen mit Eisessig versetzt und am Rückflusskühler stark gekocht. Die ursprünglich dunkelgelben Nädelchen wurden allmälig heller und nahmen nach zweistündigem Kochen eine hellgelbe Farbe an. Nach Verlauf dieser Zeit wurde mit dem Erhitzen aufgehört und als sich das Gefäss genügend abgekühlt hatte, die wässerige, schwach gelblich gefärbte Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es fiel sofort ein hellgelber Körper aus, derselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zu erkennen gab, und dann in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich hellgelbe Blättchen aus, die abfiltrirt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen, einen Schmelzpunkt von 152° aufwiesen.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Werthe:

1. 0,1976 g Substanz ergaben 0,4096 g CO_2 entsprechend 56,52 % C und 0,0714 g H_2O entsprechend 4,01 % H.

2. 0,1996 g Substanz ergaben 0,4136 g CO_2 entsprechend 56,55 % C und 0,0720 g H_2O entsprechend 4,00 % H.

Auf die Formel:

$$C_6 H_4 CH_3 N = N C_6 H_3 NO_2 NO$$

berechnet:	gefunden:
C = 57,77 %	1. C = 56,52 %
	2. C = 56,55 %
H = 3,70 %	1. H = 4,01 %
	2. H = 4,00 %

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem vorher beschriebenen Körper.

Allgemeine Beobachtungen über die im Vorstehenden beschriebenen Körper.

Was zunächst die Löslichkeitsverhältnisse anbelangt, so sind sie in den meisten organischen Lösungsmitteln bei Siedetemperatur leicht löslich. Die hauptsächlichsten der hier einschlagenden Lösungsmittel sind Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther. Unlöslich sind sie sämmtlich in Wasser und gehen mit Wasserdämpfen nicht über. Alle hier angeführten Körper besitzen die Eigenschaft, aus gewissen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol, Chloroform und Benzol) unter bestimmten Verhältnissen krystallinisch oder als Oel (Schmiere) oder in beiden Formen zugleich auszufallen.

Ob dies lediglich der äusseren Temperatur oder derjenigen des Lösungsmittels, ob es der Schnelligkeit des Erkaltens oder der Concentration der Lösung zuzuschreiben ist, konnte nicht festgestellt werden. Soviel haben jedoch die Beobachtungen ergeben, dass es zweckmässig ist, wenige Stunden nach dem Erkalten die Mutterlauge abzugiessen, da der danach aus der concentrirten Lösung ausfallende Theil regelmässig als verschmierte Masse sich ausscheidet und die bereits vorhandenen Krystalle verschmiert. Natürlich ist dies auch der Grund, dass die Ausbeute quantitativ nicht grösser ist. Um den Moment besser wahrnehmen zu können, wo die Krystallisation aufhört und das Ausfallen der Schmiere beginnt, empfehlen sich nicht zu schnell verdunstende Lösungsmittel. Bei Anwendung von Aether werden, wenn man überhaupt Krystalle erhält, stets Schmiere und Krystalle zusammen ausscheiden. Vorzüglich haben sich mir beim Reinigen der Krystalle von der anhaftenden Schmiere poröse Thonteller erwiesen, da dieselben die Schmiere aufsaugten und

dadurch die Krystalle von derselben befreiten. Auch zum Trocknen der Substanzen sind Thonteller sehr zu empfehlen.

Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin in der Kälte.

Während der Zeit der Ausführung dieser Arbeit wurde von Michaelis das Natriumhydrazin entdeckt und nach den Erfahrungen, die Ferko[1] über das Pikrylphenylhydrazin gemacht hat, musste das Atom eines so starken elektropositiven Metalles in die Imidgruppe treten, wenn, wie ja vorausgesetzt wird, die Amidgruppe die basischste Stelle des Phenylhydrazins repräsentirt. Wäre dies der Fall, so müsste man bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin das unsymmetrische Pikrylphenylhydrazin erhalten können.

Zur Feststellung der Constitution der Verbindung habe ich es auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Willgerodt unternommen, die unsymmetrische Verbindung in obigem Sinne darzustellen.

Darstellung des Natriumphenylhydrazins.

Zur Darstellung des Natriumphenylhydrazins verwendet man zweckmässig ganz reines Phenylhydrazin in Portionen von 40—60 g. Das käufliche Präparat wurde, da die Ausbeute der Benzolverbindung wesentlich von der Reinheit des angewandten Phenylhydrazins abhängig ist, fractionirt und der bei 234—235° übergehende wasser- und anilinfreie Theil verarbeitet.

Die Darstellung des Natriumphenylhydrazins wurde im Allgemeinen nach der Vorschrift von A. Michaelis vorgenommen, da alle Versuche, das gebildete Anilin und überschüssige Phenylhydrazin durch Auswaschen mit Aether, Benzol u. s. w. von der Natriumverbindung zu trennen,

[1] Freiburger Dissert. 1888.

nicht das gewünschte Resultat ergaben. Nur wurde ein geringerer Ueberschuss von Phenylhydrazin gegen die frühere Darstellungsweise angewandt.

Darstellung.

In eine kleine tubulirte Retorte, die mit dem Halse schräg nach oben gerichtet in einem Paraffinbade steht, werden 60 g Phenylhydrazin gebracht, so dass die Retorte zur Hälfte gefüllt ist, und dann das Paraffin auf 130 bis 140° erhitzt. 8 g Natrium, unter Petroleum blank geschabt und zerschnitten, werden mit Petroläther abgewaschen und unter letzterem in Stückchen von $^1/_4$—$^1/_2$ g ca. bereit gehalten. Wenn die Temperatur des Paraffinbades hoch genug gestiegen ist, wird das Natrium, ohne vorher abgetrocknet zu werden, allmälig zu dem Phenylhydrazin hinzugegeben. Man wartet die Reaction, die anfangs sehr heftig und nicht selten unter Feuererscheinung eintritt, ab und leitet, nachdem das letzte Stückchen Natrium hinzugegeben wurde, einen langsamen Strom gut getrockneten Wasserstoffs durch den Tubulus der Retorte. Durch Steigern der Temperatur bis 160° ca. bringt man die letzten Natriumpartikelchen zur Lösung und destillirt schliesslich bei abwärts gerichtetem Retortenhals das gebildete Anilin und das wenige noch überschüssige Phenylhydrazin im luftverdünnten Raume ab. Zweckmässig geht man bei der Destillation in vacuo von der Temperatur 180° ca. aus: es destillirt dabei gleich von Anfang an ein Gemisch von Anilin und Phenylhydrazin über, wodurch es gelingt, unter einem verminderten Druck von 200 mm bis gegen das Ende hin zu destilliren, während, falls man bei niederer Temperatur destillirt, das zurückbleibende Phenylhydrazin ein so heftiges Aufschäumen des Retorteninhaltes bewirkt, dass es nur mit der äussersten Vorsicht und unter grossen Zeitverlusten gelingt, ein zu weiteren Versuchen genügend reines Präparat zu erhalten. Schliesslich vermeide man, die Temperatur des Paraffinbades

höher als 205—210° steigen zu lassen, da das gebildete Natriumphenylhydrazin nach A. Michaelis bei höherer Temperatur Neigung zeigt, unter stürmischer Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak überzugehen in Mononatriumanilin, eventuell unter plötzlicher Zersetzung des ganzen Retorteninhalts sich in eine poröse, kohlige Masse zu verwandeln. Nicht selten tritt die letztere Erscheinung schon bei niederer Temperatur ein und ist alsdann wahrscheinlich auf Verwendung nicht ganz reinen Phenylhydrazins zurückzuführen oder eines Präparates, welches durch Berührung mit der Luft gebräunt bez. oxydirte.

Das in der Retorte zurückbleibende Natriumphenylhydrazin bildet eine zähflüssige Masse, die beim Erkalten zu einem harten, spröden, hellrothen, durchsichtigen Krystallkuchen erstarrt, welcher von der Retortenwand abspringt und zerrieben ein intensiv gelbes Pulver bildet. Die Masse lässt sich nur aus der Retorte entfernen, indem man letztere zerschlägt und dabei Sorge trägt, dass die selbstentzündliche Masse sofort unter wasserfreien Aether oder Benzol gelangt. Man hebt am besten, kurz nach der beendeten Darstellung, die Retorte aus dem Paraffinbade und lässt sie im Wasserstoffstrom erkalten. Durch die schnelle Abkühlung bekommt die Masse in der Retorte viele Sprünge und lässt sich mit einem scharfen Metallspatel beim Verarbeiten fast ohne Verlust von den Glasscherben ablösen.

Giesst man in eine erkaltete Retorte etwas wasserfreien Aether oder Benzol, spült damit die Spuren von dem bei der Destillation an der Wandung zurückgebliebenen Anilin und Phenylhydrazin ab, giebt wieder etwas Aether oder Benzol hinzu und verstopft die Retorte sorgfältig, so kann man in einem Tage auf diese Weise vier Portionen Phenylhydrazin verarbeiten.

An die Luft gebracht, zersetzte sich Natriumphenylhydrazin augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, wobei es sich zuerst weiss, dann schwarz färbte

und eine kohlige Masse zurückliess. In den meisten Fällen trat aber Selbstentzündung ein, und zwar stets, wenn etwas des feinen Pulvers zusammenlag. Aus dieser Erscheinung geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Selbstentzündlichkeit des Natriumphenylhydrazins eine Eigenschaft desselben und als eine Folge der bei rascher Oxydation der Substanz an der Luft frei werdenden Wärme aufzufassen ist.

Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin.

Das aus 60 g Phenylhydrazin unter Anwendung von 8 g Natrium dargestellte Natriumphenylhydrazin wurde unter trockenem Benzol möglichst fein zerrieben, in einen $1^1/_2$ Liter-Rundkolben gespült und mit trockenem Benzol bis auf das Volumen von ca. 500 ccm aufgefüllt. Das Ganze wurde in kaltes Wasser gestellt. Man fügt nun unter stetem Umschwenken ca. 2 ccm des mit 60 g Benzol verdünnten Pikrylchlorids hinzu, indem man auf 8 g Natrium 37 g Pikrylchlorid verwendet Die Einwirkung beginnt augenblicklich, indem sich die Flüssigkeit schwarz färbt. Unter fortwährendem Abkühlen setzt man von Neuem etwas Pikrylchlorid hinzu und fährt so fort, indem man die Pausen immer mehr verlängert und die Quantität des jedesmal hinzugesetzten Pikrylchlorids allmälig verringert. Gegen Ende der Reaction scheidet sich ein schwarzer Körper aus, wobei sich die Flüssigkeit immer dunkler färbt; schliesslich, wenn alles Pikrylchlorid zugegeben ist, beginnt eine Gasentwickelung, welche, wenn das Gemisch nicht gut gekühlt wird, sehr stürmisch verläuft. Jeder Ueberschuss oder jedes zu schnelle Hinzufügen von Pikrylchlorid bringt ein stürmisches Aufbrausen der Flüssigkeit hervor. Sobald die Reaction beendet war, destillirte ich das Benzol auf dem Dampfbade vorsichtig ab, während aber die Flüssigkeit ca. noch zur Hälfte vorhanden war, trat plötzlich eine starke Entwickelung von

Gasen auf, wobei der Kolben zertrümmert wurde. Ich erhielt von den entweichenden Gasen etwas in die Lungen und musste den Versuch mit einer schweren Lungenentzündung büssen, die mich ziemlich lange an das Bett fesselte. Doch auch schon vorher beim Arbeiten mit Pikrylchlorid beobachtete ich, dass dieser Körper giftige Eigenschaften besitzen muss, denn ich erhielt trotz aller möglichen Vorsichtsmassregeln Blasen an den Händen und am Körper, die geöffnet, halb zersetztes Blut ergaben.

Da beim Arbeiten mit dem Pikrylchlorird und Natriumphenylhydrazin obige Erscheinungen bei mir stets auftraten, so musste ich auf Anordnung der Aerzte weitere Untersuchungen über diesen interessanten Körper einstellen.

Fasse ich nun, am Schlusse meiner Arbeit angelangt, die Hauptresultate derselben kurz zusammen, so sind es folgende:

1. o-Dinitrobrombenzol liefert mit Phenylhydrazin in der Kälte Nitrobromhydrazobenzol.

2. Durch Kochen von Nitrobromhydrazobenzol mit Eisessig oder Alkohol entsteht ein und dasselbe Product, nämlich Nitrosobromazobenzol.

3. Wird ein nitrirtes Phenylradical in die Amidgruppe des o-Tolylhydrazins eingeführt, so lässt sich eine Nitrogruppe aus dem Grunde leicht in die Nitrosogruppe überführen, weil erstere durch die Wasserstoffatome der Hydrazingruppe desselben Moleküls reducirbar ist.

4. Ausserdem wird eine zweite Nitrogruppe eines solchen Körpers leicht durch den abspaltbaren Wasserstoff eines anderen Tolylhydrazinmoleküls in eine Nitrosogruppe übergeführt.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Professor Dr. Willgerodt im Freiburger Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Willgerodt, für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen!

Alfred Menge.